

1 / 1



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 60-065069

(43) Date of publication of application : 13.04.1985

(51)Int.Cl.

C09C 1/36
// A61K 7/02
C08K 9/04

(21)Application number : 58-172873

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22) Date of filing : 21.09.1983

(72)Inventor : YOSHIZUMI MOTOHIKO
SHIBUTA DAISUKE

(54) BLACK PIGMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a titanium oxynitride black pigment which is compatible with resins and has improved dispersibility, heat resistance and safety, by incorporating oxygen and nitrogen in a specified ratio.

CONSTITUTION: Titanium dioxide is reacted with ammonia to obtain a black titanium oxynitride powder contg. 4W35wt% oxygen and 2W20wt% nitrogen (with a weight ratio of O/N of 15W0.2). The oxygen and nitrogen contents of the titanium oxynitride vary depending on reaction temp., reaction time, NH₃ flow rate, NH₃ pressure, etc. Pref. the reaction temp. is 550W950° C. When the reaction temp. is lower than 500° C, the reaction does not progress and the powder is bluish grey, while when it exceeds 950° C, the powder is liable to be sintered and pigment characteristics are lowered. The reaction time varies depending on reaction temp., NH₃ flow rate and NH₃ pressure. With regard to NH₃ pressure, the reaction progresses even under atmospheric pressure and a black powder can be obtnd. However, when the reaction is carried out under a pressure of 2W3kg/cm², the reaction rate and the nitrogen content are increased, so that a powder having a high blackness can be obtnd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-65069

⑬ Int.Cl.
C 09 C 1/36
// A 61 K 7/02
C 08 K 9/04

識別記号 行内整理番号
CAM 7102-4J
7306-4C
6681-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月13日
審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 黒色顔料

⑯ 特 願 昭58-172873

⑰ 出 願 昭58(1983)9月21日

⑱ 発明者 吉住 素彦 浦和市大東3丁目16番19号

⑲ 発明者 渋田 大介 大宮市櫛引町1の787の4番地

⑳ 出願人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉑ 代理人 井理士 松井 政広

明細書

1. 発明の名称

黒色顔料

2. 特許請求の範囲

1. 酸素4~35wt%、窒素2~20wt% (O/N重量比1.5~0.2) を含有する黒色融塗化チタン粉末。

3. 発明の詳細な説明

本発明は黒色の色調を有する融塗化チタン粉末に関する。黒色顔料としては現在カーボンブラック粉末と四三酸化鉄粉末がある。カーボンブラック粉末は黒度、着色力とともに優れているが、樹脂とのなじみが悪い、嵩が極めて大きいので取扱いがむつかしい、また揮散量ではあるが、製造方法によっては原料から来る揮散性の3,4-ベンズピレンを伴なうため、その安全性が問題となっている。

また、他の顔料に比べ、比表面積がはるかに大きいため、他の顔料と混合して用いると、不均一な分散になりやすいなどの欠点がある。

四三酸化鉄粉末は、磁性による凝集があり、分散性に劣る。耐熱性も劣り、大気中150℃付近で茶色の $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ へ酸化される。

他の黒色顔料としては低次融塗化チタン粉末 $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2x}$ ($1 < x \leq 1.0$) がある。これは二酸化チタン粉末を Ti_2 ガスにより1000℃以上の温度で還元して得られるが、能

結、粒子成長が著しく、顔料用としては不適な粗大粒子 ($1.0 \mu\text{m}$ 以上) となってしまうという基本的な問題がある。

本発明者等はニ酸化チタンをアンモニアと反応させると、酸塗化物が得られ、この物質、組織の変化に従って、黒色、黒褐色、青黒色、紫黒色、青灰色にわたって、変化し、白色顔料のニ酸化チタン粉末と同様に、従来の黒色顔料の欠点とする樹脂との不溶性、分散性、耐熱性、安全性に優れている。また、製造条件によって、比表面積をも変化させることができる。

本説明によれば、酸素 4~35 wt%、窒素 2~20 wt% (O/N 重量比 1.5~0.2) を含有する黒色酸塗化チタン粉末が提供される。

本説明の顔料粉末は、色調着色力ともに優れている。また前記のように製造条件を変えることにより、青、紫、紫、紫、等の色調を有する黒色粉末を得られる。

特に有害物質を含まないので、飲食品用プラスチックの着色材、化粧品材として好適である。

特開昭60-65069(2)

また導電性 ($1.0 \sim 1.0^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) を示し、導電材としての用途もある。

本発明の酸塗化チタンの酸素、窒素の含有量は反応の温度、時間、 NH_3 流量、 NH_3 壓力、等によって変化する。

反応温度は 550°C ~ 950°C の範囲が好ましく、500°C 未満では反応が進まず、青灰色となる。950°C を越すと粉末の結晶が著しくなり、粒子が粗大化し、顔料特性が低下する。反応時間は、温度、 NH_3 流量、 NH_3 の圧力については、常圧でも、充分に反応が進行し、黒色粉末が得られるが、2~3 kg/cm² G に加圧することによって、反応速度は大きくなり、しかも、窒素含有量が増加するため、黒色度の大きな粉末が得られた。

原料となるニ酸化チタン粉末については、粒子が小さい (比表面積が大きい) ほど、処理時間は短く、黒色度の大きい粉末となった。

還元の生成物は立方晶系計 N_aC_b型のみ、もしくは、立方晶系 N_aC_b型と正方晶系ルチル型

または (アナーゼ型も一部含む) 混合体からなっている。

実施例 1

攪拌羽を有する反応炉 (内径 3.0 cm、高さ 1.30 cm) にニ酸化チタン粉末 (東北化学社製、商標名 TCA 555、比表面積 8.4 m²/g (平均粒子径 0.16 μm) 4 kg を装入し、 NH_3 ガスを炉内線速度 3 cm/sec で流し、15 rpm の搅拌速度で搅拌しながら、炉内温度温度 800°C で 6 時間の反応を行った。回収した粉末は 3.1 kg であり、紫黒色を呈していた。黒色度は L 値 (スガ試験機 (株) 社製カラコンピューター-SM-3 で測定) 1.2、比表面積は 9.0 m²/g (平均粒子径 0.2 μm) であった。また、酸素と窒素の含有はそれぞれ O: 20 wt%, N: 13 wt% で、X 線回折によれば、正方晶系 / 立方晶系の強度比は、1/20 であった。

実施例 2~4

装置とニ酸化チタン粉末は同じで、その他の反応条件を変えて黒色粉末を得た。その結果を表 1

特開昭60-65069(3)

表 1

Ex	運元条件							生成物特性							
	物語名	装入量	温度	時間	搅拌	H ₂ ガス		吸量	色調	黑色度	比表面積	平均粒子径	組成		
						炉内線速度	圧力						O wt %	N wt %	X線回折 立方晶系 正方晶系
		kg	°C	hr	rps	cm/sec	kg/cm ² G	kg	L固	m ² /g	μm	%	%		
1	TCA556	4	800	8	15	3	常圧	3.1	紫黒	12	8.0	0.2	20	13	1/20
2	"	4	840	7	15	1	常圧	3.05	紫黒	14	8.0	0.4	11	10	立方晶系
3	"	3	680	8	20	0	常圧	2.5	青黒	18	8.2	0.2	32	4	5/5
4	"	6	700	5.	20	2	3	3.8	紫黒	10	8.4	0.2	18	17	1/10
5	HT500B	3	750	5	15	3	常圧	2.25	青黒	8	20	0.05	23	12	1/20
6	"	3	750	4	15	2	1	2.2	紫黒	6	31	0.05	20	18	立方晶系
7	"	3	800	4	20	2	1	2.0	紫黒	12	22	0.07	5	20	立方晶系

に示す。

実施例 5 ~ 6

実施例 1 と同じ装置を用い、比表面積 4.0 m²/g (平均粒径 0.04 μm) の二酸化チタン粉末（帝国化工社製、商標名 MT-500B）を反応条件を変えてアンモニアと反応させて黒色粉末を得た。その結果を表 1 に示す。

特許出願人 三堺金属株式会社

代理人 弁理士 松井政広